

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157866

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

09-157866

(51)Int.Cl. C23C 30/00  
C22C 21/00  
C22C 30/00  
C23C 4/06  
C23C 16/06  
C23C 16/50

(21)Application number : 07-312333

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

(72)Inventor : MORIYA KEIICHI

## (54) CORROSION RESISTANT AND OXIDATION RESISTANT COATING FILM

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To materialize a coating film excellent in corrosion resistance and oxidation resistance and capable of forming inexpensively.

SOLUTION: By forming an NiAl single phase alloy layer 3 to form an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on the surface of a base material 1, a coating film having corrosion resistance and oxidation resistance more excellent than those of a coating film composed of the conventional MCrAlY metallic layer can be obt'd. By forming the NiAl single phase alloy layer 3 on the surface of the base material 1 via an MCrAlY metallic layer, the adhesion with the base material 1 and uniformity thereof furthermore increase, and moreover, the one of quality equal to that of the conventional coating film formed by providing the surface of an MCrAlY metallic layer with an Al pack cementation treated layer can more inexpensively be formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAT-NO: JP409157866A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09157866 A

TITLE: CORROSION RESISTANT AND OXIDATION RESISTANT COATING FILM

PUBN-DATE: June 17, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORIYA, KEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI HEAVY IND LTD

N/A

APPL-NO: JP07312333

APPL-DATE: November 30, 1995

INT-CL (IPC): C23C030/00, C22C021/00, C22C030/00, C23C004/06, C23C016/06  
, C23C016/50

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To materialize a coating film excellent in corrosion resistance and oxidation resistance and capable of forming inexpensively.

**SOLUTION:** By forming an NiAl single phase alloy layer 3 to form an Al<SB>2</SB>O<SB>3</SB> film on the surface of a base material 1, a coating film having corrosion resistance and oxidation resistance more excellent than those of a coating film composed of the conventional MCrAlY metallic layer can be btd. By forming the NiAl single phase alloy layer 3 on the surface of the base material 1 via an MCrAlY metallic layer, the adhesion with the base material 1 and uniformity thereof furthermore increase, and moreover, the one of quality equal to that of the conventional coating film formed by providing the surface of an MCrAlY metallic layer with an Al pack cementation treated layer can more inexpensively be formed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] aluminum 2O3 which is prepared in a base material front face and is rich in anticorrosion and oxidation resistance The anticorrosion and anti-oxidation coating film characterized by what was formed of the NiAl single phase alloy layer which generates a film.

[Claim 2] The anticorrosion and the anti-oxidation coating film characterized by preparing and forming the MCrAlY metal layer which is rich in adhesion and phase stability with the above-mentioned base material and a NiAl single phase alloy layer between the above-mentioned base material and a NiAl single phase alloy layer in anticorrosion and an anti-oxidation coating film according to claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the anticorrosion and the anti-oxidation coating film applied to \*\* and the stationary blade of a gas turbine, the burner elevated-temperature parts of a boiler, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, on the other hand, a gas turbine is in the inclination which uses fuel crude for better economical efficiency while elevated-temperature-ization of a turbine inlet gas temperature progresses for efficient-izing. Moreover, the corrosive component from the atmosphere mixes by inhalation of air peculiar to a gas turbine.

[0003] The coating film which excelled [ stationary blade / \*\* and the stationary blade / of a gas turbine ] in anticorrosion and oxidation resistance more by these factors, i.e., elevated-temperature-izing, use of crude fuel, and mixing of the corrosive component from the atmosphere since the high temperature corrosion of elevated-temperature parts and oxidization were intense came to be required.

[0004] In the conventional gas turbine \*\* and stationary blade, there were some which are shown in drawing 3 (a) and (b) in the anticorrosion and the anti-oxidation coating film used. These contents are explained below.

[0005] What is shown in drawing 3 (a) is the coating film with which it generally consisted of a MCrAlY (M: Co, nickel, Fe independent element, or two kinds of elements) metal layer 2, and was rich in anticorrosion and oxidation resistance with the film, and phase stability with a base material was taken into consideration, carried out thermal spraying of the end of an alloy powder to the base material 1 which consists of a nickel machine alloy or Co basis superalloys (IN78LC etc.) by the low voltage plasma metal spray method, and was formed.

[0006] Moreover, in order that what is shown in drawing 3 (b) might improve further the anticorrosion and the oxidation resistance of the coating film shown in drawing 3 (a), aluminum pack cementation layer 4 was formed on the metal layer 2.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As the anticorrosion and an anti-oxidation coating film applied to the conventional gas turbine \*\* and stationary blade, there were some which are shown in drawing 3 (a) and (b) as mentioned above.

[0008] In the conventional coating film shown in drawing 3 (a), the amount of aluminum was stopped [ MCrAlY which forms a metal layer ] for the amount of Cr(s) to about 15% or less about 30% or less from viewpoints, such as phase stability (be hard to generate a brittle intermetallic compound to its boundary [ of MCrAlY and a base material ], and base material side) with a base material. Therefore, anticorrosion and oxidation resistance were not enough.

[0009] In the conventional coating film shown in drawing 3 (b), although aluminum pack cementation layer is formed on the MCrAlY metal layer for improvement in much more anticorrosion and oxidation resistance and being remarkably excelled in anticorrosion and oxidation resistance, the routing had become complicated hatchet cost quantity.

[0010] this invention aims at offering cheaply the coating film excellent in anticorrosion and oxidation resistance rather than the coating film of only the conventional MCrAlY as compared with the thing of aluminum pack cementation layer construction in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

(1) The anticorrosion and the anti-oxidation coating film concerning invention according to claim 1 are aluminum 2O<sub>3</sub> which is prepared in a base material front face and is rich in anticorrosion and oxidation resistance. It is characterized by what was formed of the NiAl single phase alloy layer which generates a film.

[0012] The NiAl single phase alloy layer which forms a coating film in the above is precise aluminum 2O<sub>3</sub>. In order to generate a film easily, it becomes possible to obtain the coating film excellent in anticorrosion and oxidation resistance from the case of the coating film which consists of the conventional MCrAlY metal layer.

[0013] (2) Invention according to claim 2 is characterized by having prepared the MCrAlY (independent elements 2 of M: nickel, and Co and Fe being two kinds of elements) metal layer which is rich in adhesion and phase stability with the above-mentioned base material and a NiAl single phase alloy layer between the above-mentioned base material and the NiAl single phase alloy layer, and forming it in the above-mentioned invention (1) in the anticorrosion and the anti-oxidation coating film of a publication.

[0014] In the above, since the MCrAlY metal layer is prepared between the base material and the NiAl single phase alloy layer, compared with the above-mentioned invention (1), adhesion with a base material improves further, and it becomes possible to

obtain the coating film which homogeneity increased.

[0015] Moreover, since it can continue by thermal spraying in the end of an alloy powder by the low voltage plasma metal spray method and a MCrAlY metal layer and a NiAl alloy layer can be formed, they become possible [ forming more cheaply the thing of quality equivalent to the coating film with which aluminum pack cementation layer was prepared and formed on the conventional MCrAlY metal layer ].

[0016]

[Embodiments of the Invention] Drawing 1 explains the anticorrosion and the anti-oxidation coating film concerning the 1st gestalt of operation of this invention. In addition, this operation gestalt is applied to gas turbine \*\* and a stationary blade.

[0017] In this operation gestalt shown in drawing 1 , the NiAl single phase alloy layer 3 which contains aluminum of 42 - 55 atom % by the low voltage plasma metal spray method is formed in the front face of the base material 1 of gas turbine \*\* and a stationary blade, the postheat treatment which becomes this from nitrogen gas cooling of 1120\*\*15 degree-Cx2hr and nitrogen gas cooling of 843\*\*15 degree-Cx24hr is given, and anticorrosion and the anti-oxidation coating film are formed.

[0018] It is formed of the NiAl single phase alloy layer 3 in which a coating film contains high-concentration aluminum in the above, and this alloy layer 3 is precise aluminum 2O3. Since a film was generated easily, the coating film which has outstanding anticorrosion and oxidation resistance was able to be obtained.

[0019] In addition, although the content of aluminum is limited to 42 - 55 atom % about the above-mentioned NiAl single phase alloy layer 3, it is because the single phase alloy of NiAl is obtained only in this organization range, and when this has much aluminum, when it will become 2 phase alloy of NiAl+nickel if conversely few, and it becomes 2 phase alloy, it is [ 2 phase alloy of NiAl+aluminum, and ] for a problem to arise in the structural stability in an elevated temperature.

[0020] Although ductility is increased and it is advantageous in respect of workability about the above-mentioned NiAl alloy layer 3 if there is little aluminum, since considering oxidation resistance more ones are excellent, it is necessary to choose the composition with which both are compatible.

[0021] Moreover, although the postheat treatment by nitrogen gas cooling of 1120\*\*15 degree-Cx2hr and 843\*\*15 degree-Cx24hr is given with this operation gestalt about the base material 1 with which the NiAl alloy layer 3 was formed, this raises adhesion with the base material 1 of the NiAl alloy layer 3, it is for obtaining a uniform coating film, and when a base material 1 does not need solution heat treatment, the former nitrogen gas cooling can be omitted.

[0022] Drawing 2 explains the anticorrosion and the anti-oxidation coating film concerning the 2nd gestalt of operation of this invention. In this operation gestalt shown in drawing 2 , after forming the CoNiCrAlY metal layer 2 of the 31-32nickel-20-33Cr-7-9aluminum-0.25 - 0.65Y-remainder Co (% of the weight) in the front face of the base material 1 of gas turbine \*\* and a stationary blade by the low voltage plasma metal spray method, the NiAl single phase alloy layer 3 is formed like the above-mentioned 1st operation gestalt, a postheat treatment is given and anticorrosion and the anti-oxidation coating film are formed.

[0023] In the above, since the CoNiCrAlY metal layer 2 was rich in adhesion and phase stability with the above-mentioned base material 1 and a NiAl single phase alloy layer, it was uniform and was able to obtain the coating film whose adhesion with a base material 1 improved further.

[0024] Moreover, since it formed the NiAl single phase alloy layer 3 succeeding after it forms the CoNiCrAlY metal layer 2, since the CoNiCrAlY metal layer 2 is formed by the same low voltage plasma metal spray method as the NiAl single phase alloy layer 3, compared with the coating film with which the conventional aluminum pack cementation was performed, the remarkable simplification of a process and shortening of it were attained.

[0025] About the anticorrosion and the anti-oxidation coating film concerning the above 1st and the 2nd operation gestalt, for the performance check, with the thing about the conventional coating film, the test piece of samples 1-No 6 is manufactured, an oxidation test, a high temperature corrosion test, and cost evaluation are performed, and the content is explained below.

[0026] The above-mentioned test piece gives a coating film to the base material (the quality of the material is nickel machine alloy of IN738LC) of the shape of a cylindrical shape with a diameter [ of 10mm ] x length of 50mm, respectively. Sample No 1-4 And No6 About the coating film, thermal spraying was carried out by the low voltage plasma metal spray method (LPPS) in the spray condition which shows the powder (150 micrometers or less) of the composition shown in Table 1 in Table 2, and the metal layer 2 and alloy layer 3 of each thickness were formed.

[0027]

[Table 1]

試料 No	構成	組成	施工法	膜厚 (mm)
1 (第1実施形態)	合金層 3	50Ni-50Al	LPPS	0.30
2 (第2実施形態)	金属層 2	CoNiCrAlY	LPPS	0.10
	合金層 3	50Ni-50Al	LPPS	0.20
3 (第2実施形態)	金属層 2	CoNiCrAlY	LPPS	0.10
	合金層 3	56Ni-44Al	LPPS	0.20
4 (第2実施形態)	金属層 2	CoNiCrAlY	LPPS	0.10
	合金層 3	45Ni-55Al	LPPS	0.20
5 ( 従 来 )	金属層 2	CoNiCrAlY	LPPS	0.20
	金属層 4	Al	拡散浸透処理	0.03
6 ( 従 来 )	金属層 2	CoNiCrAlY	LPPS	0.30
	—	—	—	—

[0028]

[Table 2]

溶 射 材	CoNiCrAlY	Ni-Al
チャンバー圧力 (mbar)	60	80
溶 射 距 離 (mm)	2.75	2.75
Ar 流 量 (l/min)	40	45
H <sub>2</sub> 流 量 (l/min)	8.4	8
電 流 (A)	685	750
電 圧 (V)	61	64

[0029] After coating film formation carried out the postheat treatment which consists of nitrogen gas cooling of 1120\*\*15 degree-Cx2hr, and nitrogen gas cooling of 843\*\*15 degree-Cx24hr, attained adhesion with the base material of a coating film, and equalization, and used them as the test piece which has necessary material strength.

[0030] It is aluminum 203 which contains aluminum for this test piece about a sample No5 after forming a CoNiCrAlY metal layer in the same way as \*\*\*\*. It is buried into powder and is 1100\*\*15 degree-Cx10hr and H<sub>2</sub>. It processed passing gas and aluminum pack cementation was performed. Then, in order to secure the material strength of a base material, the postheat treatment which consists of nitrogen gas cooling of 1120\*\*15 degree-Cx2hr and nitrogen gas cooling of 843\*\*15 degree-Cx24hr was carried out, and it considered as the test piece.

[0031] In addition, since after aluminum pack cementation has the very slow cooling rate from aluminum pack cementation temperature, the postheat treatment which it is necessary to make recover the quality of the material, and consists of nitrogen gas cooling of 1120\*\*15 degree-Cx2hr and nitrogen gas cooling of 843\*\*15 degree-Cx24hr is indispensable.

[0032] About the above-mentioned test piece, the oxidation test by heating (1100\*\*15 degree-Cx1000hr) among an atmospheric electricity furnace was performed, the weight of the test piece after heating was measured, and the weight augend by oxide generation was calculated according to the difference with heating before. And it asked for the ratio of the weight augend of each test piece, and that of the test piece of a sample No6, and was shown in Table 3. Table 3 shows that the samples 1-No 4 concerning the 1st and the 2nd operation gestalt are excellent in oxidation resistance compared with a sample No6.

[0033]

[Table 3]

試料 No	酸化試験	高温腐食試験	コスト
1 (第1実施形態)	0.2	0.3	1.0
2 (第2実施形態)	0.2	0.3	1.6
3 (第2実施形態)	0.2	0.2	1.6
4 (第2実施形態)	0.2	0.4	1.6
5 ( 従 来 )	0.2	0.2	2.0
6 ( 従 来 )	1	1	1

[0034] Next, the high temperature corrosion test was performed using the same above-mentioned test piece. That is, mg [ of corrosion ashes / 20 / / ] (V2 O5 : 4 = 80:20-fold Na2 SO quantitative ratio) were applied all over the test piece at a rate of 2 cm, and heating of 850\*\*15 degree-Cx100hr among the atmosphere was performed (corrosion ashes are applied every 20hr and they are a total of 100 hr(s) 5 cycle). The after [ washing ] gravimetry of the scale was carried out with hot water after the examination, and weight loss in quantity was calculated according to the difference with corrosion test before. And it asked for the ratio of weight loss in quantity of each test piece and that of a sample No6, and was shown in Table 3.

[0035] In Table 3, which samples 1-No 4 concerning the 1st and the 2nd operation gestalt show that corrosion resistance is superior to a sample No6. Especially the sample No3 may note having corrosion resistance equivalent to a sample No5.

[0036] In constructing coating of a sample No1 - a sample No6, cost was calculated, respectively, it was as being shown in Table 3, and the result was one to 1.6 times compared with the sample No6 by the samples No1-No4 concerning the 1st and the 2nd operation gestalt. However, this cost rise can fully be covered, if the life extension of the \*\* and the stationary blade by the improvement in a performance is taken into consideration. On the other hand, the sample No5 had become a remarkable cost rise, in order to carry out aluminum diffusion process.

[0037] As mentioned above, when evaluated synthetically, it turns out that the coating films concerning the 1st and the 2nd operation gestalt are a property and a thing which is excellent in cost.

[0038]

[Effect of the Invention] The anticorrosion and the anti-oxidation coating film of this invention are aluminum 2O3. By having prepared and formed in the base material front face the NiAl single phase alloy layer which generates a film By having become possible to obtain the coating film excellent in anticorrosion and oxidation resistance from the case of the coating film which consists of the conventional MCrAlY metal layer, and having formed the NiAl single phase alloy layer in the base material front face through the MCrAlY metal layer While adhesion and homogeneity with a base material increase further, it becomes possible to form more cheaply the thing of quality equivalent to the coating film with which aluminum pack cementation layer was prepared and formed on the conventional MCrAlY metal layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is explanatory drawing of the anticorrosion and the anti-oxidation coating film concerning the 1st gestalt of operation of this invention.

[Drawing 2] It is explanatory drawing of the anticorrosion and the anti-oxidation coating film concerning the 2nd gestalt of operation of this invention.

[Drawing 3] With explanatory drawing of the conventional anticorrosion and anti-oxidation coating film, (a) is the example and (b) is explanatory drawing of other examples.

[Description of Notations]

1 Base Material

2 CoNiCrAlY Metal Layer

3 NiAl Single Phase Alloy Layer

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157866

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 30/00			C 2 3 C 30/00	C
C 2 2 C 21/00			C 2 2 C 21/00	N
30/00			30/00	
C 2 3 C 4/06			C 2 3 C 4/06	
16/06			16/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-312333

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 守屋 慶一

兵庫県高砂市荒井町新浜二丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

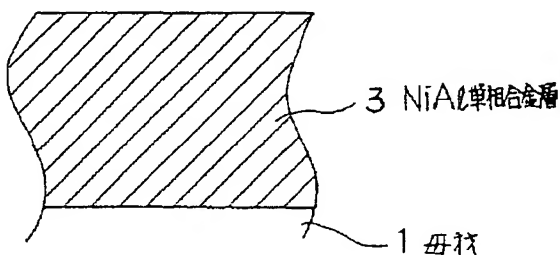
(74) 代理人 弁理士 坂間 暁 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐食・耐酸化コーティング膜

(57) 【要約】

【課題】 耐食・耐酸化性に優れ、より安価に形成することができるコーティング膜を実現する。

【解決手段】  $Al_2O_3$  膜を生成するNiAl単相合金層3が母材1表面に設けられて形成されたことによって、従来のMCrAlY金属層からなるコーティング膜の場合よりも耐食・耐酸化性に優れたコーティング膜を得ることが可能となり、MCrAlY金属層2を介して母材1表面にNiAl単相合金層3が形成されたことによって、母材1との密着性・均一性が一層増加するとともに、従来のMCrAlY金属層の上にAl拡散浸透処理層が設けられて形成されたコーティング膜と同等の品質のものをより安価に形成することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材表面に設けられ耐食・耐酸化性に富む $Al_2O_3$ 膜を生成するNiAl単相合金層により形成されたことを特徴とする耐食・耐酸化コーティング膜。

【請求項2】 請求項1に記載の耐食・耐酸化コーティング膜において、上記母材及びNiAl単相合金層との密着性・相安定性に富むMCrAlY金属層が上記母材とNiAl単相合金層の間に設けられて形成されたことを特徴とする耐食・耐酸化コーティング膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスタービンの動・静翼やボイラのバーナ高温部品等に適用される耐食・耐酸化コーティング膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガスタービンは、高効率化のためにタービン入口ガス温度の高温化が進むとともに、一方では、よりよい経済性のために粗悪な燃料を使用する傾向にある。また、ガスタービン特有の吸気により大気からの腐食性成分が混入する。

【0003】これらの要因、即ち、高温化、粗悪燃料の使用、大気からの腐食性成分の混入により、高温部品の高温腐食と酸化が激しくなっているため、ガスタービンの動・静翼には、より耐食・耐酸化性の優れたコーティング膜が要求されるようになった。

【0004】従来のガスタービン動・静翼において、使用される耐食・耐酸化コーティング膜には、図3(a)、(b)に示すものがあつた。以下にこれらの内容について説明する。

【0005】図3(a)に示すものは、一般にMCrAlY(M:Co, Ni, Fe単独元素、又は2種類の元素)金属層2からなり、耐食・耐酸化性に富み、かつ母材との相安定性が考慮されたコーティング膜であり、合金粉末を低圧プラズマ溶射法によりNi基合金もしくはCo基超合金(IN78LC等)からなる母材1に溶射して、形成されていた。

【0006】また、図3(b)に示すものは、図3(a)に示されたコーティング膜の耐食・耐酸化性を更に改善するために、金属層2の上にAl拡散浸透処理層4が形成されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来のガスタービン動・静翼に適用される耐食・耐酸化コーティング膜としては、前記のように、図3(a)、(b)に示すものがあつた。

【0008】図3(a)に示す従来のコーティング膜において、金属層を形成するMCrAlYは、母材との相安定性(MCrAlYと母材との境界及びその母材側に脆弱な金属間化合物を生成しにくいこと)等の観点よ

り、Cr量は約30%以下、Al量は約15%以下に抑えられていた。そのため、耐食・耐酸化性は十分ではなかった。

【0009】図3(b)に示す従来のコーティング膜においては、より一層の耐食・耐酸化性の向上のためにMCrAlY金属層の上にAl拡散浸透処理層が形成されており、著しく耐食・耐酸化性に優れるが、作業工程が複雑なためコスト高となっていた。

【0010】本発明は、上記課題を解決するため、従来のMCrAlYのみのコーティング膜よりも耐食・耐酸化性に優れたコーティング膜をAl拡散浸透処理層施工のものと比較して安価に提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

(1) 請求項1に記載の発明に係る耐食・耐酸化コーティング膜は、母材表面に設けられ耐食・耐酸化性に富む $Al_2O_3$ 膜を生成するNiAl単相合金層により形成されたことを特徴としている。

【0012】上記において、コーティング膜を形成するNiAl単相合金層は、緻密な $Al_2O_3$ 膜を容易に生成するため、従来のMCrAlY金属層からなるコーティング膜の場合よりも耐食・耐酸化性に優れたコーティング膜を得ることが可能となる。

【0013】(2) 請求項2に記載の発明は、上記発明(1)に記載の耐食・耐酸化コーティング膜において、上記母材及びNiAl単相合金層との密着性・相安定性に富むMCrAlY(M:Ni, Co, Feの単独元素又は2種類の元素)金属層が上記母材とNiAl単相合金層の間に設けられて形成されたことを特徴としている。

【0014】上記においては、母材とNiAl単相合金層の間にMCrAlY金属層が設けられているため、上記発明(1)に比べて一層母材との密着性が向上し、均一性が増加したコーティング膜を得ることが可能となる。

【0015】また、MCrAlY金属層とNiAl合金層は、低圧プラズマ溶射法による合金粉末の溶射により継続して形成することができるため、従来のMCrAlY金属層の上にAl拡散浸透処理層が設けられて形成されたコーティング膜と同等の品質のものをより安価に形成することが可能となる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の第1形態に係る耐食・耐酸化コーティング膜について、図1により説明する。なお、本実施形態は、ガスタービン動・静翼に適用されたものである。

【0017】図1に示す本実施形態においては、ガスタービン動・静翼の母材1の表面に低圧プラズマ溶射法により42～55原子%のAlを含むNiAl単相合金層3を形成し、これに1120±15℃×2hrの窒素ガス

3

冷却、 $843 \pm 15^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ の窒素ガス冷却からなる後熱処理を施して、耐食・耐酸化コーティング膜を形成している。

【0018】上記において、コーティング膜は高濃度のAlを含有するNiAl単相合金層3により形成され、この合金層3は緻密な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を容易に生成するため、優れた耐食・耐酸化性を有するコーティング膜を得ることができた。

【0019】なお、上記NiAl単相合金層3については、Alの含有量を42～55原子%に限定しているが、これはこの組織範囲でのみNiAlの単相合金が得られるためであり、Alが多いとNiAl+Alの2相合金、逆に少ないとNiAl+Niの2相合金となり、2相合金になると高温での組織安定性に問題が生じるためである。

【0020】上記NiAl合金層3については、Alが少ないと延性を増して施工性の点で有利であるが、耐酸化性を考えると多い方が優れるため、両者が両立する組成を選ぶ必要がある。

【0021】また、本実施形態では、NiAl合金層3が形成された母材1について、 $1120 \pm 15^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 及び $843 \pm 15^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ の窒素ガス冷却による後熱処理を施しているが、これはNiAl合金層3の母材1との密着性を向上させ、均一なコーティング膜を得るためであり、母材1が溶体化熱処理を必要としない場合は、前者の窒素ガス冷却は省略することができる。

【0022】本発明の実施の第2形態に係る耐食・耐酸化コーティング膜について、図2により説明する。図2に示す本実施形態においては、ガスタービン動・静翼の母材1の表面に低圧プラズマ溶射法により31～32N\*30

4

\*i-20～33Cr-7～9Al-0.25～0.65Y-残りCo(重量%)のCoNiCrAlY金属層2を形成した後、上記第1実施形態と同様にNiAl単相合金層3を形成し、後熱処理を施して、耐食・耐酸化コーティング膜を形成している。

【0023】上記においては、CoNiCrAlY金属層2は、上記母材1及びNiAl単相合金層との密着性・相安定性に富むため、均一で母材1との密着性が一層向上したコーティング膜を得ることができた。

【0024】また、CoNiCrAlY金属層2はNiAl単相合金層3と同じ低圧プラズマ溶射法により形成されるため、CoNiCrAlY金属層2を形成した後、引き続きNiAl単相合金層3を形成することができるため、従来のAl拡散浸透処理が施されたコーティング膜に比べて、工程の著しい簡素化、短縮が可能となった。

【0025】上記第1、第2実施形態に係る耐食・耐酸化コーティング膜については、その性能確認のため、従来のコーティング膜についてのものとともに、試料No1～6の試験片を製作し、酸化試験、高温腐食試験及びコスト評価を行っており、以下にその内容を説明する。

【0026】上記試験片は、直径10mm×長さ50mmの円筒形状の母材(材質はIN738LCのNi基合金)にそれぞれコーティング膜を施したものであり、試料No1～4及びNo6のコーティング膜については、表1に示す組成の粉末(150μm以下)を表2に示す溶射条件にて低圧プラズマ溶射法(LPPS)により溶射してそれぞれの膜厚の金属層2及び合金層3を形成した。

【0027】

【表1】

試料 No	構成	組成	施工法	膜厚(mm)
1	合金層3	50Ni-50Al	LPPS	0.30
(第1実施形態)	—	—	—	—
2	金属層2	CoNiCrAlY	LPPS	0.10
(第2実施形態)	合金層3	50Ni-50Al	LPPS	0.20
3	金属層2	CoNiCrAlY	LPPS	0.10
(第2実施形態)	合金層3	56Ni-44Al	LPPS	0.20
4	金属層2	CoNiCrAlY	LPPS	0.10
(第2実施形態)	合金層3	45Ni-55Al	LPPS	0.20
5	金属層2	CoNiCrAlY	LPPS	0.20
(従来)	金属層4	Al	拡散浸透処理	0.03
6	金属層2	CoNiCrAlY	LPPS	0.30
(従来)	—	—	—	—

【0028】

【表2】

溶 射 材	CoNiCrAlY	Ni-Al
チャンパー圧力 (nbar)	60	80
溶 射 距 離 (mm)	2.75	2.75
Ar 流 量 (l/min)	40	45
H <sub>2</sub> 流 量 (l/min)	8.4	8
電 流 (A)	685	750
電 圧 (V)	61	64

【0029】コーティング膜形成後は、 $1120 \pm 15^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ の窒素ガス冷却、及び $843 \pm 15^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ の窒素ガス冷却からなる後熱処理を実施し、コーティング膜の母材との密着性及び均一化を図り、所要の材料強度を有する試験片とした。

【0030】試料No5については、CoNiCrAlY金属層を上述と同じ要領で形成した後、この試験片をAlを含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末中に埋没し、 $1100 \pm 15^\circ\text{C} \times 10\text{hr}$ 、H<sub>2</sub>ガスを流しながら処理し、Al拡散浸透\*

\*処理を行った。その後、母材の材料強度を確保するために $1120 \pm 15^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ の窒素ガス冷却、 $843 \pm 15^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ の窒素ガス冷却からなる後熱処理を実施し、試験片とした。

【0031】なお、Al拡散浸透処理後は、Al拡散浸透処理温度からの冷却速度が非常に遅いため、材質を回復させる必要があり、 $1120 \pm 15^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ の窒素ガス冷却、及び $843 \pm 15^\circ\text{C} \times 24\text{hr}$ の窒素ガス冷却からなる後熱処理は必須である。

10 【0032】上記の試験片については、大気電気炉中加熱( $1100 \pm 15^\circ\text{C} \times 1000\text{hr}$ )による酸化試験を行い、加熱後の試験片の重量を測定し、加熱前との差により酸化物生成による重量増加量を求めた。そして、各試験片の重量増加量と試料No6の試験片のそれとの比を求め、表3に示した。表3から、第1、第2実施形態に係る試料No1~4は、試料No6と比べて耐酸化性に優れていることがわかる。

【0033】

【表3】

試 料 No	酸化試験	高温腐食試験	コスト
1 (第1実施形態)	0.2	0.3	1.0
2 (第2実施形態)	0.2	0.3	1.6
3 (第2実施形態)	0.2	0.2	1.6
4 (第2実施形態)	0.2	0.4	1.6
5 (従 来 )	0.2	0.2	2.0
6 (従 来 )	1	1	1

【0034】次に、同じく上記の試験片を用いて、高温腐食試験を行った。即ち、腐食灰(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=80:20重量比)を20mg/cm<sup>2</sup>の割合で試験片全面に塗布し、 $850 \pm 15^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$ の大気中加熱を行った(20hr毎に腐食灰を塗布し、5サイクル計100hr)。試験後、湯でスケールを洗浄後重量測定し、腐食試験前との差により、重量減量を求めた。そして、各試験片の重量減量と試料No6のそれとの比を求め、表3に示した。

【0035】表3から、第1、第2実施形態に係るいずれの試料No1~4とも試料No6より耐食性が優れていることがわかる。特に、試料No3は試料No5と同等の耐食性を有することは注目してよい。

【0036】試料No1~試料No6のコーティングを施工するに当たっては、それぞれコストを計算しており、その結果は表3に示すとおりであり、第1、第2実施形態に係る試料No1~No4では、試料No6に比べて1~1.6倍であった。しかし、このコストアップはその性能向※50

※上による動・静翼の寿命延長を考慮すると十分にカバーできるものである。一方、試料No5はAl拡散処理を実施するために、著しいコストアップとなっていた。

【0037】以上、総合的に評価すると、第1、第2実施形態に係るコーティング膜は、特性及びコスト的に優れているものであることがわかった。

【0038】

【発明の効果】本発明の耐食・耐酸化コーティング膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を生成するNiAl単相合金層が母材表面に設けられて形成されたことによって、従来のMCrAlY金属層からなるコーティング膜の場合よりも耐食・耐酸化性に優れたコーティング膜を得ることが可能となり、MCrAlY金属層を介して母材表面にNiAl単相合金層が形成されたことによって、母材との密着性・均一性が一層増加するとともに、従来のMCrAlY金属層の上にAl拡散浸透処理層が設けられて形成されたコーティング膜と同等の品質のものをより安価に形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の第1形態に係る耐食・耐酸化コーティング膜の説明図である。

【図2】本発明の実施の第2形態に係る耐食・耐酸化コーティング膜の説明図である。

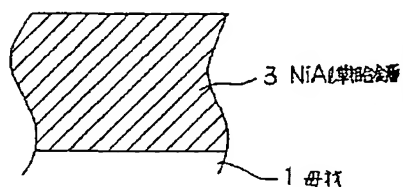
【図3】従来の耐食・耐酸化コーティング膜の説明図

で、(a)はその一例、(b)は他の例の説明図である。

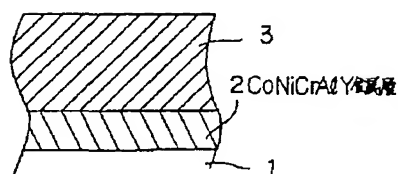
【符号の説明】

- 1 母材
- 2 CoNiCrAlY金属層
- 3 NiAl単相合金層

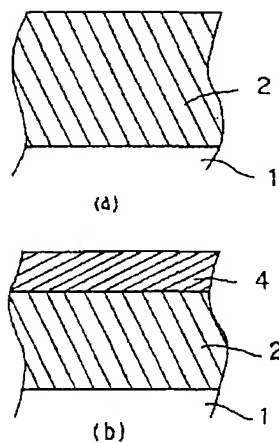
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C23C 16/50

識別記号

庁内整理番号

FI

C23C 16/50

技術表示箇所